

광경화성 아크릴레이트 복합체를 이용한 나노 임프린트 패턴 형성

김성현 · 박선희 · 문성남* · 이우일* · 송기국†

경희대학교 영상정보소재기술연구센터, *서울대학교 기계항공공학부
(2012년 4월 23일 접수, 2012년 5월 8일 수정, 2012년 5월 10일 채택)

Nanoimprinting Pattern Formation Using Photo-Curable Acrylate Composites

Sung Hyun Kim, Sunhee Park, Sung Nam Moon*, Wooil Lee*, and Kigook Song†

Materials Research Center for Information Display, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 446-701, Korea

*Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

(Received April 23, 2012; Revised May 8, 2012; Accepted May 10, 2012)

초록: 실리카 입자가 첨가된 광경화성 임프린트용 복합체를 제조하여 실리카 양에 따른 경화 특성과 전사된 수 백 나노미터 크기의 임프린트 패턴 형성에 관한 결함을 조사하였다. 상온에서 UV 경화한 임프린트 레진은 실리카 양이 증가할수록 탄성률이 커지고 수축률이 줄어드는 것을 알 수 있었다. 그러나 실리카 입자의 양이 7 wt% 이상인 경우 전사된 나노기둥끼리 서로 달라붙는 결함을 보이는데, 이는 실리카 입자가 광반응을 방해하여 임프린트 레진의 경화가 불완전하게 되면서 광경화된 레진의 점성이 증가했기 때문이다. 임프린트 레진에 실리카 입자를 충전제로 사용하면 경화 후 나노 패턴의 강도를 증가하여 형태를 유지하는데 도움이 되지만, 실리카 양이 7 wt% 이상이 되면 오히려 광반응 전환율이 떨어져 임프린트 공정에 의한 나노 패턴의 전사가 어려운 것을 알 수 있다.

Abstract: The effects of silica content were studied on UV curing characteristics and defect formations in imprinted patterns of hundreds nanometer size for the photo-curable imprinting composites with silica particles. An increase in elasticity and a decrease in shrinkage were observed with an increase in silica content in the imprinting resin which was UV cured at room temperature. However, the patterned nano-pillars were stuck together with neighboring nano-pillars if the amount of silica is more than 7 wt%. This can be ascribed to the increased viscosity of imperfectly cured resin due to the obstruction of the photo-reaction by silica particles. Addition of silica to the imprinting resin is useful in enhancing the strength of the cured resin although it is difficult to get good imprinted patterns for the resin with more than 7 wt% of silica due to the reduction of photo-reaction conversion.

Keywords: acrylate resin, silica nanoparticles, mechanical strength, imprinting, nano-pattern.

서 론

나노 임프린트(nano-imprint)는 기재(substrate) 위에 pre-polymer를 도포한 후 나노 패턴이 새겨져 있는 스탬프(stamp)나 몰드(mold)를 접촉하여 경화 후 스탬프나 몰드의 패턴 형상을 레진 표면에 전사하는 공정 방법으로, 반도체분야에서 마이크로미터 이하의 미세 선폭을 구현하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 기존 광학 리소그래피 공정의 경우 극미세 패턴 제작 시 빛의 회절 현상 때문에 절대적인 분해능의 한계가 발생하며 이의 극복이 어려워 광학 리소그래피를 통해서도 특정 크기 이하 패턴의 구조물을 제작하는 것이 어렵다.¹ 이러한 한계점을 극복하기 위해 E-beam 리소그래피,

X-ray 리소그래피, FIB(focused ion beam) 등의 패터닝 기술들이 개발되어 미세한 나노 패턴의 제작이 가능해졌지만 고가의 장비와 많은 복잡한 공정으로 한계가 있다. 나노 임프린트는 이러한 한계점을 모두 극복할 수 있어 위의 기술들을 대체할 방법으로 각광받고 있다.

나노 임프린트 공정은 경화 방식에 따라 열경화 방식과 광경화 방식으로 나눌 수 있다.² 첫 번째로 열경화 방식은 다층화 작업이 필수적인 반도체 디바이스 제작에 있어, 열변형에 의해 다층정렬이 어렵다는 단점을 갖고 있다. 그리고 점도가 큰 레진을 임프린트하기 위해서는 고압(>10 bar)이 필요하기 때문에 제작된 나노 구조물을 파손시킬 우려가 있고, 불투명한 스탬프는 다층화 정렬작업에 불리하게 작용한다. 두 번째로 광경화 방식은 1996년 Haisma 등에 의하여 최초로 제안되었는데, poly(methyl methacrylate)(PMMA)와 같은 열가소성 재료를 사용하는 열경화 방식과 달리 저점성 광경화 레진

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ksong@khu.ac.kr

과 이를 경화하기 위해 UV를 사용하는 것이 특징이다. 또한 광경화 방식은 상온 저압공정이 가능하여 다층화 공정 및 대량생산에 적합하다는 장점을 갖고 있다. 광경화 임프린트에 사용하는 광경화 프리폴리머는 용매를 사용하지 않아 환경친화적이며 짧은 반응 시간 등 공정상의 이점 때문에 기존의 코팅제, 접착제 외에 터치패널 및 휴대폰 윈도우용 하드(hard) 코팅, 각종 광학용 필름 코팅 등으로 그 적용분야가 확대되고 있다. 특히 코팅용으로 사용될 경우 전사된 패턴이 외부로 노출될 경우가 많아 기계적 강도가 높은 레진의 물성이 요구되어진다.³ 또한 나노 임프린트용 레진은 탄성과 경도 이외에 스탬프나 몰드에서 전사된 나노 패턴의 정밀도 및 완성도를 높이기 위해 점도, 수축률 등의 특성을 만족시켜야 한다.

광경화성 임프린트 레진의 기계적 강도를 강화시키기 위해 사용되는 방법으로는 crosslinking을 강화하여 레진 자체의 기계적 물성을 강화하는 방법과 무기첨가제를 활용하는 방법 등이 있다. 이러한 방법을 사용하여 제조하는 무기물 첨가제를 포함하는 아크릴레이트 복합체는 유기물의 자유로운 분자 구조설계 및 무기물 첨가제 양에 따라 광경화 특성과 기계적 특성을 조절할 수 있다. 실리카는 대표적인 무기물 첨가제로 사용되어 아크릴레이트 레진의 기계적 강도와 열적 성질을 향상시키고 낮은 유전상수를 가지기 때문에 촉매, 전자재료 등의 응용에 많이 이용되고 있다.⁴ 일반적으로 무기물은 볼륨 명하므로 크기 및 표면특성이 제어된 형태가 필요하다. 따라서 광경화성 아크릴레이트 레진에 무기물을 첨가하기 위해서는 무기물 첨가에 따른 광경화성 아크릴레이트 복합체의 경화 또는 기계적 특성을 정확하게 이해하는 것이 필요하다. 광경화성 아크릴레이트 레진을 활용한 코팅에 대해서는 충분히 연구가 진행되어 왔으나 광경화 아크릴레이트 레진에 무기물 첨가제를 사용한 복합체를 나노 임프린트에 적용하기 위한 연구는 부족하며, 특히 전사된 패턴의 정밀도 및 완성도와 그에 따른 광경화 메커니즘에 대한 체계적인 연구는 더 부족한 실정이다.

따라서 본 실험에서는 광경화성 아크릴레이트 레진의 기계적 강도를 강화시키기 위해 무기물 첨가제인 실리카를 첨가하여 광경화성 아크릴레이트 복합체를 제조하였다. 제조한 광경화성 아크릴레이트 복합체는 무기물 첨가제의 첨가량 및 공정온도의 변화에 따라 임프린트하여 전사패턴의 정밀도 및 완성도를 확인하였다. 또한 실리카 나노 입자의 첨가량에 따른 광경화 특성을 알아보고, 기계적 특성과 수축률 변화를 확인하였다.

실 험

임프린트 공정에 사용한 광경화성 아크릴레이트 레진은 아크릴레이트 관능기를 포함하는 다음 3 종류의 물질을 섞어서 제조하였다. 프리폴리머로 SSCP의 U600C(urethane acrylate,

$f=10$), 희석제인 아크릴레이트 단량체는 미원케미칼의 PEG-400DA(poly(ethylene glycol) 400 diacrylate, $f=2$)와 알드리치의 IBOA(isobornyl acrylate, $f=1$)를 사용하였다. 여기에서 f 는 분자내 관능기 수(functional number)를 나타내며 사용한 혼합 조성은 U600C 30%, PEG400DA 40%, IBOA 30%이었다. 무기물인 실리카 나노 입자는 평균 입자 크기가 7 nm인 Degussa의 Aerosil 300을 사용하였는데, 혼합한 아크릴레이트 레진에 0~7 wt%의 실리카 나노 입자를 첨가하여 60 °C에서 4시간 동안 mechanical stirrer로 균일하게 분산시켜 실리카 나노 입자가 첨가된 광경화성 아크릴레이트 복합체를 제조하였다. 광경화 반응의 개시제는 Ciba의 Igacure 184(1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone)를 레진의 2 wt% 첨가하였다.

FTIR 분광실험은 Jasco FTIR-6000 spectrometer에 diamond ATR(Attenuated Total Reflectance)을 장착하여 사용하였다. 경화 전 스펙트럼은 마이크로 피펫으로 레진을 diamond ATR plate 위에 떨어뜨린 후 측정하였고, 경화 후 스펙트럼은 기재 위에 스핀코팅(3000 rpm, 30초) 후 상온 질소 분위기에서 5분간 40 mW/cm²의 UV로 경화시킨 후 필름을 떼어내 측정하였다. 경화 전환율을 구하기 위해 얻어진 FTIR 스펙트럼은 필름 두께에 따라 normalization한 후 피크의 면적을 계산하였다. 경화된 임프린트 레진의 기계적 특성은 UTM(universal testing machine, Instron 5844)을 사용하여 3-point bending test 방법으로 굴곡탄성률(flexural modulus)을 측정했다. UTM 측정은 시료를 상온에서 UV 경화 후 150 μm 두께 필름으로 만들어 0.5 mm/min의 속도로 누르면서 측정하였다. 수축률은 RB308 Linometer(R&B Inc.)를 사용하여 레진 10 μL를 stainless steel plate 위에 떨어뜨리고 slide glass로 덮은 후 레진이 UV 경화하여(200 mW/cm², 180 s) plate가 상부로 이동하는 변위를 측정하여 계산하였다.⁵ 임프린트 공정은 Hutem에서 제작한 광경화 나노 임프린터(HIS-400C)와 수 백 나노미터 크기의 패턴을 가지고 있는 polyurethane acrylate(PUA) 몰드를 이용하였다. 임프린트 레진을 quartz 기관 위에 스핀코팅 후 PUA 몰드를 접촉하여 1 mbar 압력으로 가압한 상태에서 UV 경화하여(10 mW/cm², 300 s) 몰드 패턴을 전사하였다. 전사된 패턴의 정밀도 및 완성도를 확인하기 위해 FE-SEM(field emission scanning electron microscope, LEO SUPRA55, Carl Zeiss)을 이용하였다.

결과 및 토론

본 실험에서는 아크릴레이트 반응기가 사슬에 10개씩 붙어 있는 우레탄 올리고머 U600C를 임프린트 레진의 바인더로, poly(ethylene glycol)에 아크릴레이트 그룹이 2개 붙어있는 PEG400DA와 하나인 IBOA를 희석제로 사용하여 광경화성 임프린트 레진을 제조하였다. 희석제는 무기 충전제와는 젖음

성(wetting)이, 바인더인 우레탄 올리고머와 혼화성(miscibility)이 좋으면서 아크릴레이트 그룹이 적은 물질을 선택하였다. 수 백 나노미터 크기의 패턴을 가지는 몰드에 임프린트용 아크릴레이트 레진을 도포할 때 레진의 점도, 경화속도, 전환율, 수축률 등의 특성은 광경화 후 얻어지는 나노 크기의 임프린트 패턴 형성에 커다란 영향을 미치게 된다. 나노 임프린트 공정에서 임프린트 레진에 따른 영향을 분석하기 위하여 반응기 수와 점도가 서로 다른 3 종류 아크릴레이트인 U600C, PEG400DA, IBOA 조성을 변화하여 사용하였다. 분자량이 크고 반응기가 많은 U600C 프리폴리머의 점도와 광경화 속도 및 반응 전환율 등의 경화특성을 조절하기 위하여 점도가 작고 반응기가 하나인 IBOA를 사용하였다.⁶ 광반응에 따른 아크릴레이트 레진의 전환율은 경화 후 레진의 수축률에 영향을 끼치므로 임프린트 레진의 경화특성이 전사패턴 형성에 미치는 영향을 조사하였다.

아크릴레이트 레진에 기계적 강도가 큰 무기 입자를 첨가한 복합체를 임프린트 레진으로 사용하면 경화된 임프린트 레진의 기계적 성질을 향상시킬 수 있어 나노 크기 패턴들의 강도와 형상 유지에 도움이 되리라 본다.^{7,8} 본 실험에서는 아크릴레이트 레진에 나노 크기의 실리카 입자들을 첨가하여 임프린트용 아크릴레이트 복합체를 제조한 후 무기 실리카 입자가 경화 패턴 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 일반적으로 아크릴레이트 레진의 반응속도 및 경화 전환율 등의 경화특성은 레진의 점도, 반응기의 수, 광 조사 세기와 시간, 온도 등에 따라 결정된다. 실리카 입자가 광경화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 아크릴레이트 레진에 실리카 입자의 양을 다르게 첨가하여 제조한 복합체들을 임프린트 레진으로 사용하였다. 광경화 전후 아크릴레이트 복합체의 FTIR 스펙트럼 변화를 Figure 1에 나타내었는데, 아크릴레이트 그룹 내 C-H out-of-plane bending 운동에 의한 810 cm^{-1} 피크는 광경

화가 진행되면서 C=C 결합이 끊어져 피크가 사라진다.⁹ 그러므로 이 피크를 아크릴레이트 경화 진행 정도를 측정하는 피크로 사용하여 광반응에 따른 아크릴레이트 복합체의 경화 특성을 조사하였다. 광 반응 전에는 매우 큰 피크 세기를 가지는 810 cm^{-1} 피크가 광경화 후에 주위의 다른 흡수피크 세기 정도로 줄어들면서 아크릴레이트 C=C 결합이 끊어지는 광반응이 진행되는 것을 알 수 있는데, 이와 같은 반응의 속도가 실리카 입자의 양에 따라 다른 것을 보여주고 있다. 아크릴레이트 복합체의 810 cm^{-1} 피크 면적을 광조사 전과 후를 비교하여 아크릴레이트 그룹의 광반응 전환율을 계산하였는데, 실리카 입자의 양이 증가할수록 광반응 속도가 느려져서 아크릴레이트 결합이 끊어지며 경화하는 전환율이 줄어드는 것이다. 810 cm^{-1} 흡수피크로부터 계산된 전환율은 레진 내 실리카 입자의 양이 0, 3, 5 wt%일 때 각각 86, 77, 72%였다. 실리카 첨가량이 증가할수록 반응속도가 느려지는 경향을 보이는 것은 무기 입자의 양이 증가할수록 광투과도가 떨어지고, 고체 성분의 양이 많아지며 점도가 증가하여 레진 내 반응기의 이동도가 감소하여 전환율이 감소하는 것으로 여겨진다.¹⁰⁻¹² 이를 증명하기 위하여 UV-visible 영역에서 샘플의 투과도를 실리카 입자의 농도에 따라 측정하였다. 샘플의 투과도는 실리카 입자의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이는데, 7 wt%일 경우 실리카 나노 입자가 들어 있지 않은 순수 아크릴레이트 레진에 비해 약 24%의 투과도가 감소하는 경향을 보였다.

임프린트 패턴의 정밀도 및 기계적 전사패턴의 완성도를 향상시키기 위해 무기물인 실리카 입자를 첨가한 아크릴레이트 복합체를 임프린트 레진으로 사용하기 위하여 기계적 강도 및 수축률 변화에 대한 조사를 수행하였다. 아크릴레이트 레진에 실리카를 첨가하면 경화 후 패턴의 기계적 강도가 증가하여 임프린트 공정에서 전사된 나노 크기 패턴의 형상을 유지하는데 도움이 될 것으로 여겨진다. 아크릴레이트 레진의 실리카 입자 양 변화에 따른 기계적 강도 조사실험 결과는 3-point bending 실험의 탄성률을 측정하여 Figure 2에 나타내었다. 시료를 휘면서 측정하는 굴곡탄성 특성은 굴곡력을 적용하여 나타나는 응력의 변화 등을 측정하는 시험항목으로써, 경화된 임프린트 복합체 시료에 굴곡 응력을 가한 뒤 변형을 측정하여 stress-strain 곡선을 구하였다.¹³ 레진에 실리카의 첨가량이 증가할수록 기계적 강도가 증가하며 굴곡탄성률도 증가하는 경향이 Figure 2에 보이는데, 실리카 입자를 5 wt% 첨가한 복합체의 경우 실리카를 첨가하지 않은 아크릴레이트 레진의 탄성률에 비해 두 배 정도 커지는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 탄성률의 증가는 임프린트 공정 후 전사된 나노 크기의 패턴이 휘어지지 않고 기둥 구조를 계속 유지하는데 중요한 역할을 하리라 본다.¹⁴⁻¹⁶ 본 실험에서 사용된 나노 임프린트 몰드는 서로 다른 크기의 기둥구조 패턴들을 가지고 있는데, 나노기둥의 넓이(width)와 기둥 사이 간격이 100/100

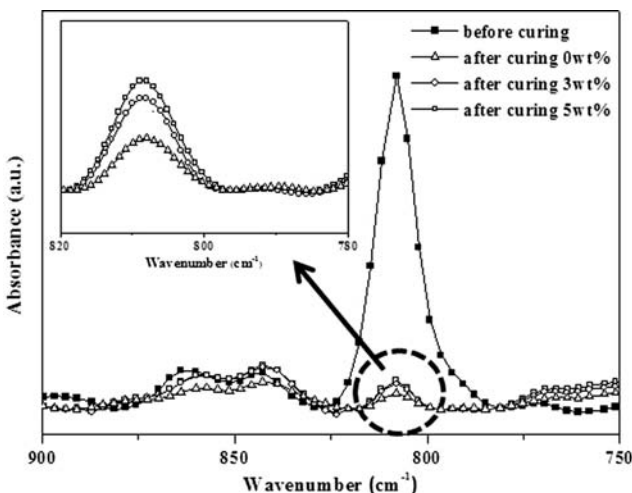


Figure 1. FTIR spectra of urethane acrylate/silica composite.

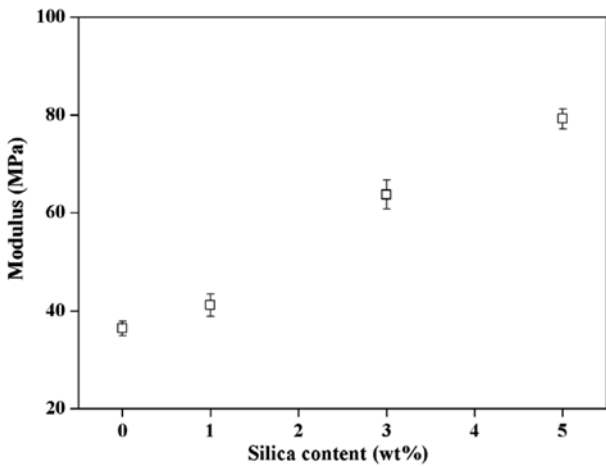


Figure 2. Flexural modulus of UV cured urethane acrylate/silica composite as a function of silica content.

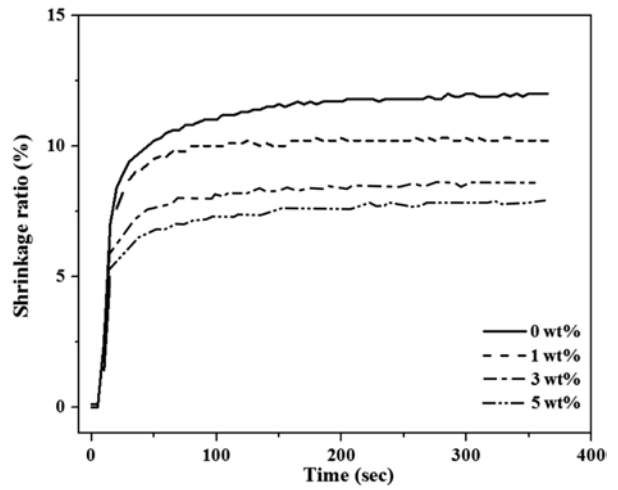


Figure 4. Changes in shrinkage ratios of UV curing urethane acrylate/silica composites with different silica contents.

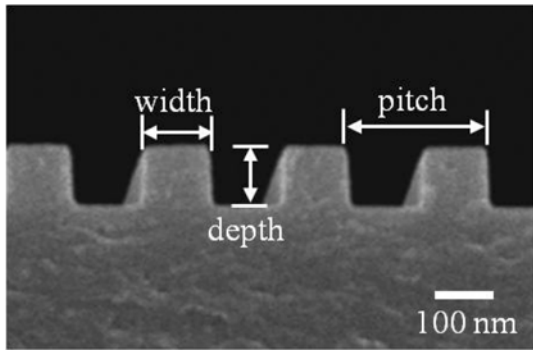


Figure 3. SEM image of nano-imprinting pattern mold.

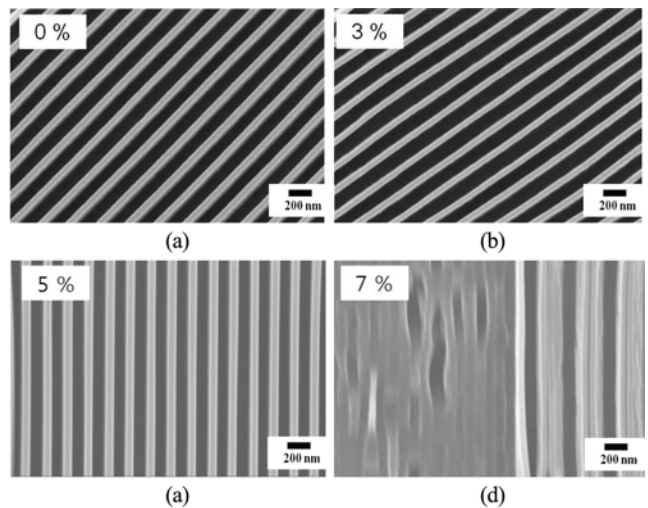


Figure 5. FE-SEM images of nano-pillar patterns fabricated using room-temperature UV imprinting process with imprinting composites of different silica contents: (a) 0 wt%; (b) 3 wt%; (c) 5 wt%; (d) 7 wt% (100/100 nm groove pattern with 100000x magnification).

와 200/200 nm인 groove 패턴을 사용하였다(Figure 3).

아크릴레이트 레진은 광경화에 의하여 아크릴레이트 그룹의 C=C 결합이 끊어지며 부피가 줄어드는 경향을 보이는데, 일반적으로 사용하는 아크릴레이트 프리폴리머의 수축률은 관능기가 2개인 경우 1~5%, 3개인 경우 4~9%, 6개인 경우 10% 이상으로, 아크릴레이트 관능기 수가 증가할수록 수축률이 증가하는 것으로 알려져 있다.^{17,18} 나노 임프린트 공정에서 관능기 수가 많은 아크릴레이트 프리폴리머를 임프린트 레진으로 사용하면 반응속도 조절이 용이하고 경화율이 높아 탄성이 큰 전사 패턴을 얻을 수 있는 장점이 있으나, 광경화에 의한 레진의 수축률이 클 경우 임프린트 공정에서 나노 패턴의 표면 균열 혹은 전사된 패턴의 정밀도가 떨어져 정밀한 나노 패턴 형성에 문제를 일으킬 수 있다. 따라서 광경화 반응에서 수반되는 수축률을 낮출 수 있는 방법으로 무기물인 실리카 입자를 섞어서 임프린트 레진을 제조하는 실험을 수행하였다. 광경화 반응에 따른 레진의 수축률은 수축률 측정 장치의 plate가 위로 이동하면서 생기는 변위를 측정하여 얻었다. Figure 4의 광 조사 시간에 따른 수축률 변화 그림에서

볼 수 있듯이 실리카가 첨가되지 않은 임프린트 레진의 수축률은 12%로 매우 크게 나타났으나, 실리카 입자의 첨가량이 1, 3, 5 wt%로 증가함에 따라 각각 10, 8.5, 8%로 임프린트 레진의 수축률이 감소하는 것이 보여진다.

임프린트 공정을 상온에서 수행하며 경화한 레진의 전사 패턴은 실리카 양을 5 wt%까지 증가하여도 100 nm 크기의 나노기둥 패턴이 정확하게 형성되는 것을 사진에서 볼 수 있다(Figure 5). 그러나 실리카 입자의 양을 7 wt%로 증가시키면 전사된 나노기둥끼리 붙는 결합을 보였다. 이것은 실리카 입자의 양이 적은 복합체를 사용한 전사 패턴들과 비교해볼 때 상대적으로 광반응 전환율이 작기 때문에 경화가 불완전

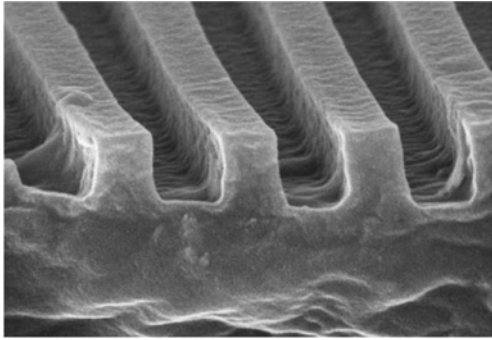


Figure 6. FE-SEM images of nano-pillar patterns of urethane acrylate resins fabricated using room-temperature UV imprinting process without silica (200 nm width grid pattern with 200000x magnification).

하여 경화된 임프린트 레진의 점성이 커져서 나노기둥 형태를 제대로 유지할 정도의 강도를 가지지 못하기 때문에 여겨진다. 그러므로 임프린트 레진에 실리카 입자를 충전제로 사용하여 경화 후 나노 패턴의 형태를 유지하고자 할 때 실리카의 양이 너무 많으면 오히려 경화된 레진의 강도가 떨어져 임프린트 공정에 의한 나노 패턴의 전사가 어려운 것을 알 수 있다. 그리고 실리카 입자가 섞이지 않은 순수 아크릴레이트 레진을 임프린트 레진으로 이용하여 200 nm 크기의 groove 패턴의 몰드를 사용하여 광경화 임프린트 공정을 수행하였을 때 얻어진 전사 패턴의 전자현미경 사진을 Figure 6에 나타내었다. 확대하여 보여진 실리카 입자가 포함되지 않은 임프린트 패턴은 나노 기둥 형태가 약간 휘어지고 균일하지 않은 것을 볼 수 있다. 이에 반하여 균일하게 임프린트 패턴이 얻어지는 실리카 입자가 포함된 복합체의 경우, 실리카 충전제의 영향으로 레진의 탄성률이 증가하여 전사된 경화 패턴의 형태를 유지하며, 광경화에 의한 레진의 수축률도 감소하여 패턴의 정밀도를 유지하였기 때문으로 생각한다.

임프린트 공정을 상온이 아닌 높은 온도에서 수행하면, 임프린트 레진의 점도가 낮아져 나노 크기의 복잡한 패턴에도 레진을 쉽게 채울 수 있는 장점이 있다. 60 °C에서 실리카 입자가 섞인 임프린트 복합체를 이용하여 광경화한 전사 패턴은 Figure 7의 전자현미경 사진에서 보듯이 실리카 입자의 양이 3 wt% 이상으로 증가하면 전사된 나노기둥의 형태가 유지되지 못하여 옆의 기둥들과 붙은 형태로 경화되는 것을 볼 수 있다. 그리고 임프린트 공정온도가 60 °C로 높아지면 실리카 입자 농도에 관계없이 모든 시료에서 나노기둥 표면에 조금씩 결함이 나타났다. 상온 임프린트 공정에서 기둥 표면에 결함이 없는 전사 패턴을 얻을 수 있는 것에 반하여 경화할 때 레진의 온도를 60 °C로 올리면 경화된 레진의 온도가 높아 점성이 감소하여 몰드에서 떨어질 때 나노기둥 패턴이 휘어져 옆의 패턴과 붙게 되는 것으로 본다. 이러한 현상이 실리카 입자의 양이 많을수록 더 현저하게 나타나는 이유

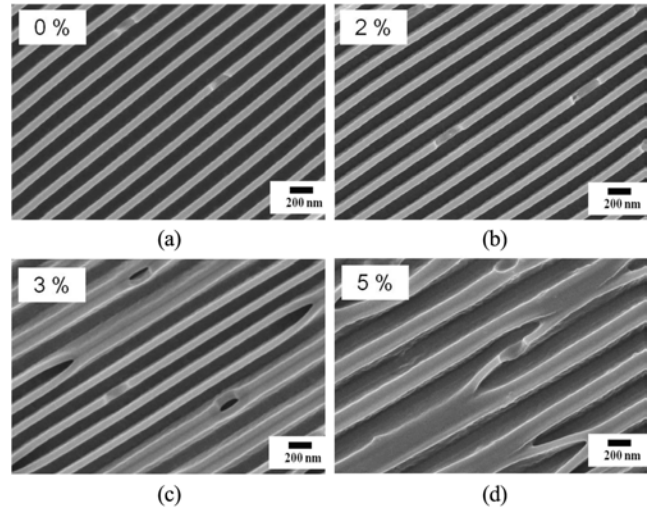


Figure 7. FE-SEM images of nano-pillar patterns fabricated using high-temperature (60 °C) UV imprinting process with imprinting composites of different silica contents: (a) 0 wt%; (b) 2 wt%; (c) 3 wt%; (d) 5 wt% (100/100 nm groove pattern with 100000x magnification).

는 앞에서 설명하였듯이 광경화가 불완전하게 이루어져 임프린트 레진의 경화 전환율이 낮기 때문이다.

결론

본 연구에서는 아크릴레이트 레진에 무기 충전제인 나노 크기의 실리카 입자들을 첨가하여 광경화성 아크릴레이트 복합체를 제조한 후 이를 임프린트 레진으로 사용하여 실리카 입자 첨가량에 따른 임프린트 공정에 미치는 영향을 조사하였다. FTIR 스펙트럼의 810 cm^{-1} 아크릴레이트 특성피크를 이용하여 아크릴레이트 복합체의 광반응을 조사하였는데, 실리카 입자의 양이 증가할수록 광반응 속도가 느려져서 아크릴레이트 결합이 끊어지며 경화하는 전환율이 줄어드는 것을 알 수 있었다. 광경화성 아크릴레이트 레진에 첨가된 실리카 나노입자의 양이 증가할수록 굴곡탄성률이 증가하는 것을 3-point bending 실험에서 측정하였는데, 이와 같은 탄성률의 증가는 임프린트 공정 후 전사된 패턴이 휘어지지 않고 나노 크기의 기둥 구조를 계속 유지하는데 중요한 역할을 하는 것을 전자현미경 사진을 통하여 확인할 수 있었다. 또한 실리카 충전제는 아크릴레이트 레진의 수축률을 감소시켜 전사된 나노 크기의 패턴의 정밀도를 유지하는데 기여를 하였다. 하지만 임프린트 공정 온도가 증가하면 광경화시킨 전사 패턴은 실리카 입자의 양이 증가함에 따라 전사된 나노기둥 패턴을 제대로 형성하지 못하여, 60 °C에서는 실리카 입자 농도가 3wt%를 넘으면 나노기둥끼리 서로 붙는 전사 패턴의 결함이 보여졌다. 임프린트 레진에 실리카 입자의 양이 증가할수록

이와 같은 현상이 더 많이 나타난 이유는 실리카 양이 증가하면 아크릴레이트 그룹의 경화 전환율이 떨어지기 때문으로 여겨진다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부에서 지원한 산업원천기술 개발사업(과제번호: 10031740) 및 2011년 경희대학교 지원(KHU-20110245)에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. N. Kang, *The Magazine of the IEEK*, **33**, 39 (2006).
2. H. Schiff, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 26**, 458 (2008).
3. J. Haisma, M. Verheijen, and K. Heuvel, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 14**, 4124 (1996).
4. B. S. Bae, *Polym. Sci. Technol.*, **12**, 716 (2001).
5. J. W. Park, K. Y. Bae, P. S. Kim, D. H. Lim, H. J. Kim, J. K. Cho, B. J. Kim, and S. H. Lee, *J. Adh. Inter.*, **11**, 57 (2010).
6. E. W. Flick, *Handbook of Adhesive Raw Materials*, Noyes Publications, United Kingdom, 1990.
7. H. Zou, S. Wu, and J. Shen, *Chem. Rev.*, **108**, 3893 (2008).
8. Z. S. Petrovic, I. Javni, A. Waddon, and G. Bánhegyi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 133 (2000).
9. S. H. Kim, H. S. Chang, S. Park, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **34**, 469 (2010).
10. S. X. Zhou, L. M. Wu, J. Sun, and W. D. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 189 (2003).
11. T. Scherzer and U. Decker, *Polymer*, **41**, 7681 (2000).
12. W. D. Cook, *Polymer*, **33**, 2152 (1992).
13. S. Rimdusit, K. Punson, I. Dueramae, A. Somwangthanaroj, and S. Tiptipakorn, *Eng. J.*, **15**, 28 (2011).
14. P. J. Yoo, S. J. Choi, J. H. Kim, D. Suh, S. J. Baek, T. W. Kim, and H. H. Lee, *Chem. Mater.*, **16**, 5000 (2004).
15. J. P. Matinlinna, P. K. Vallittu, and L. V. Lassila, *J. Adh. Sci. Technol.*, **25**, 179 (2011).
16. C. P. Hernandez, L. J. Guo, and P. F. Fu, *ACS Nano*, **4**, 4476 (2007).
17. X. Cheng, L. J. Guo, and P. F. Fu, *Adv. Mater.*, **17**, 1419 (2005).
18. J. A. Rogers and H. H. Lee, *Unconventional Nanopatterning Techniques and Applications*, John Willey & Sons, United States, 2009.